Über

Thio- und Selenoderivate des Pyridins und Lutidins

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

A. Hölken.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

ROSTOCK
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1904.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser

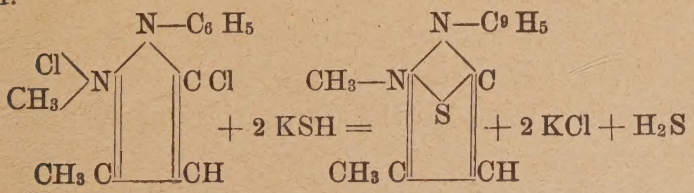
Einleitung.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der es nach dem Verfahren von A. Michaelis[1] gelingt, Schwefel und Selen in den Fünfring des Pyrazolons einzuführen, liess es interessant erscheinen, den Versuch zu machen, auf ähnliche Weise zu den entsprechenden Derivaten des Pyridinkernes zu gelangen.

A. Michaelis und Bindewald[2] liessen auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols Kaliumsulfhydratlösung in absolut alkoholischer Lösung einwirken, und K. Mayer führte dieselbe Reaktion mit dem Chlormethylat des 1-Phenyl-5-Methyl-3-Chlorpyrazolons aus.

Das Resultat war im ersten Falle das 1-Phenyl-2-3-dimethyl-2-5-thiopyrazolon oder 5-Thiopyrin, während im zweiten Fall das 1-Phenyl-2-5-dimethyl-2-3-thiopyrazolon oder 3-Thiopyrin erhalten wurde. Diese beiden Umsetzungen finden im Sinne folgender Gleichungen statt:

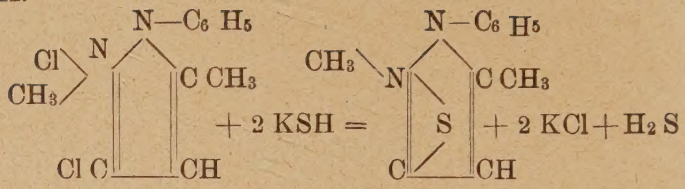
I.



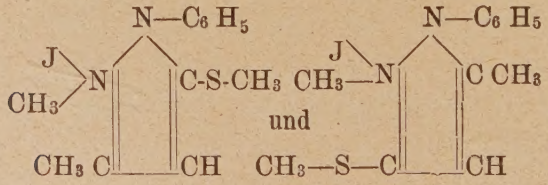
1) Ann. 320 p. 1 ff.

2) Inaug.-Dissert. Rostock 1902.

II.



Sowohl die dem 5-Thiopyrin entsprechenden, als auch die sich vom 1-Phenyl-3-4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol ableitenden Selenverbindungen, nämlich das 1-Phenyl-2-3-dimethyl-2-5-Selenopyrazol oder 5-Selenopyrin und das 1-Phenyl-2-3-4-trimethyl-2-5-Selenopyrazol oder 4-Methylselenopyrin sind von A. Michaelis und M. Stein[1] in ganz analoger Weise unter Anwendung von K Se H an Stelle des Kaliumsulfhydrates dargestellt worden, und es entsprechen die Reaktionsgleichungen ganz denen, die bei der Bildung der Thiopyrine massgebend sind. Lässt man auf diese 3- und 5-Thiopyrine Jodmethyl[2] einwirken, so erhält man mit Leichtigkeit die Jodmethylate dieser Verbindungen, deren Konstitution folgenden Formeln entspricht:



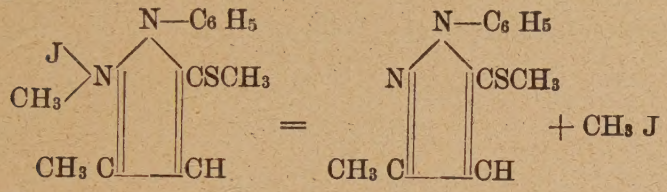
Destilliert man diese Jodmethylate[3] unter vermindertem, oder auch unter gewöhnlichem Druck, so erhält man unter Abspaltung von Jodmethyl die mit

---

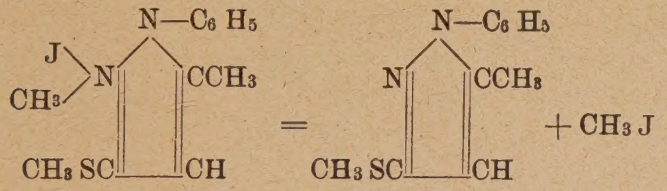
1) Ann. 320 p. 32 ff.
2) Ann. 320 p. 13 ff., K. Mayer, Inaug.-Dissert. Rostock 1903.
3) Ann. 320 p. 26 ff., K. Mayer, Inaug.-Dissert. Rostock 1903

dem entsprechenden Thiopyrin isomeren Pseudokörper. Diese Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

I.



II.



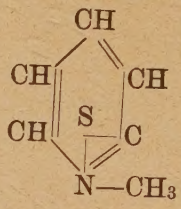
Interessant ist es, dass man auch von den Thiopyrinen, ohne erst den Umweg über das Jodmethylat einzuschlagen, direkt zu den Pseudoverbindungen gelangen kann. Moeller[1] hat nachgewiesen, dass das 1-Phenyl-2-3-4-Trimethyl-2-5-Thiopyrazol oder das Methylthiopyrin bei der Destillation unter gewönlichem Druck in den entsprechenden Pseudokörper übergeht, während man, wenn man die Destillation im Vakuum vornimmt, das Methylthiopyrin unverändert übertreiben kann

Die Anwendung dieser einfachen Reaktionen auf Halogenalkylate des α- oder γ-halogensubstituierten Pyridins und seiner Homologen eröffnet die Aussicht auf das Studium einer ganzen Anzahl von schwefel- und selenhaltigen Pyridinderivaten. Der Versuch, β-halogensubstituiertes Pyridin in ähnlicher Weise umzusetzen, scheiterte trotz mannigfach variierter

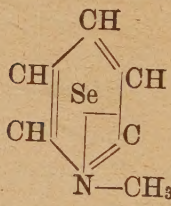
1) Inaug.-Dissert. Rostock 1903.

Versuchsbedingungen an dem indifferenten Verhalten des β-Halogenatomes im Pyridinkerne.

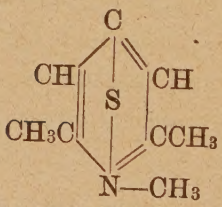
Ich habe nach der Michaelis'schen Reaktion folgende Pyridinderivate erhalten:



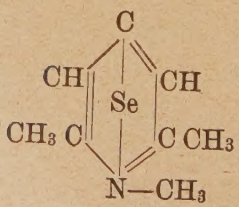
N-Methyl-α-thiopyridon



N-Methyl-α-selenopyridon



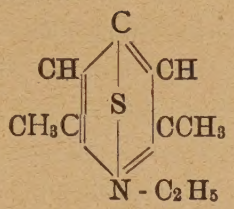
N-Methyl-γ-thiolutidon



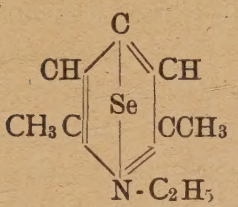
N-Methyl-γ-selenolutidon

Ferner habe ich, um ein Beispiel für die Allgemeinheit der Anwendung zu liefern, noch die den

N-Methylverbindungen entsprechenden N-Äthylverbindungen:



N-Äthyl-γ-thiolutidon.



N-Äthyl-γ-selenolutidon.

dargestellt und untersucht.

Ähnliche geschwefelte Derivate des Pyridins sind bereits verschiedentlich dargestellt worden.

Guthzeit und Epstein[1] erhielten das γ-Thiolutidon durch Zusammenschmelzen von trockenem Lutidon mit Phosphorpentasulfid im Ölbad.

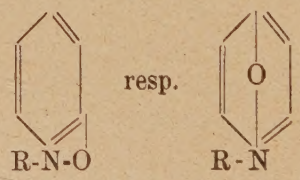
Marckwaldt, W. Klemm und H. Trabert.[2] haben aus α-Chlorpyridin mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung bei höherer Temperatur das α-Pyridylmercaptan (α-Thiopyridon) und aus γ-Chlor-α-, α^1-dimethylpyridin das γ-Lutidylmercaptan (γ-Thiolutidon) dargestellt. Letztere Verbindung wurde schon, wie bereits oben angedeutet, von Guthzeit und Epstein erhalten.

---

1) B. 20 p. 2113.
2) B. 33 p. 1556 ff.

Diese Forscher geben an, dass das γ-Thiolutidon, im Kapillarrohr erhitzt, von 205° an erweicht und zwischen 210 und 215° allmählich schmilzt, während Marckwaldt, W. Klemm und H. Trabert den Schmelzpunkt ihrer Verbindung zu 224° gefunden haben. Da jedoch die beiderseitig angegebenen Löslichkeitsverhältnisse übereinstimmen, ist die Identität dieser beiden Thiolutidone nicht anzuzweifeln, und die Annahme, dass Marckwaldt's Schmelzpunktsangabe deswegen höher ist, weil er reinere Substanz nach seinem Verfahren erhalten hat als die anderen Autoren, ist vollauf berechtigt, wenn man bedenkt, dass ihrem Thiolutidon sehr wohl noch Lutidon beigemengt sein konnte.

In seiner umfangreichen Arbeit[1] „Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf N-Alkyl-Pyridone und -Chinolone" suchte O. Fischer nachzuweisen, dass für die N-Alkyl-pyridone und -chinolone die „Betaïnformel"

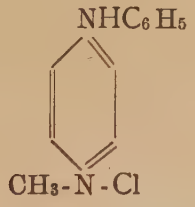


anzunehmen sei. Er liess zu diesem Zwecke Phosphorpentachlorid auf verschiedene Pyridone und Chinolone einwirken.

Er erhielt aus den α-Pyridonen und α-Chinolonen unter Abspaltung von Chlormethyl die α-Chlorsubstitutionsprodukte des Pyridins und Chinolins, während die γ-Pyridone und Chinolone Derivate lieferten, welche zwei Chloratome enthielten. Enthält nun das betreffende

1) B. 31 p. 609, B. 32 p. 1297, 1307.

N-Alkyl-γ-pyridon oder -chinolon ein Ketonsauerstoffatom, so müssten die beiden dieses vertretenden Chloratome chemisch gleichwertig sein, oder es müsste, was O. Fischer für möglich, aber sehr unwahrscheinlich hält, während der Einwirkung von Phosphorpentachlorid eine Umlagerung eintreten. Die Verschiedenheit der beiden Chloratome konstatierte O. Fischer ausser durch die Tatsache, dass z. B. beim N-Methyl-γ-pyridon das erhaltene Chlorprodukt identisch mit dem Chlormethylat des γ-Chlorpyridins war, auch dadurch, dass er die leichte Ersetzbarkeit des im Kerne enthaltenen Chloratoms durch basische Reste, wie z. B. den Anilinrest NHC_6H_5 zeigte, indem er die Verbindung



Anilidopyridinchlormethylat[1] aus Anilin und γ-Chlorpyridinchlormethylat durch Erhitzen darstellte. Enthielten die N-Alkylpyridone und chinolone ein Ketonsauerstoffatom, so wäre zu erwarten, dass sie, wie viele solcher Substanzen, mit Hydroxylamin reagieren sollten, jedoch hatten alle diesbezüglichen Versuche keinen Erfolg. Da es nun, wie A. Gutbier[2] angiebt, mehrfach beobachtet wurde, dass Substanzen, welche Ketonsauerstoffatome enthalten und nicht mit Hydroxylamin

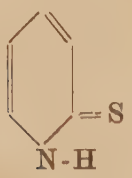
1) B. 32 p. 1309.
2) B. 33 p. 3358.

reagieren, diese Reaktionsfähigkeit dann erlangen, wenn man den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt, so hat A. Gutbier auf Veranlassung von O. Fischer die Thioderivate des N-Methyl-α-Pyridons und -Chinolons dargestellt, um ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu studieren. Es zeigte sich die Tatsache, dass Hydroxylamin auch auf die Thiopyridone resp. -chinolone nicht reagierte.

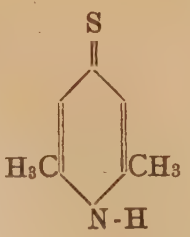
A. Gutbier hat bei dieser Gelegenheit das N-Methyl-α-Thiopyridon in ähnlicher Weise hergestellt wie Guthzeit und Epstein[1] das Thiolutidon, nämlich durch Zusammenschmelzen von N-Methyl-α-pyridon mit Phosphorpentasulfid. Der angegebene Schmelzpunkt 89—90° stimmt mit dem von mir gefundenen überein. Näher untersucht hat Gutbier die Verbindung nicht, er giebt nur an, dass sie mit Platinchlorid einen rotgelben, mit Quecksilberchlorid einen käsigen, weissen und mit Goldchlorid einen hellgelben Niederschlag giebt.

Marckwaldt, W. Klemm und H. Trabert diskutieren für ihre Thioverbindungen folgende Konstitutionsformeln:

I. die Ketonformeln

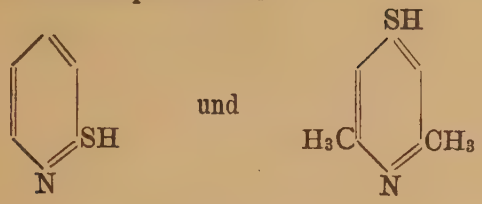


und

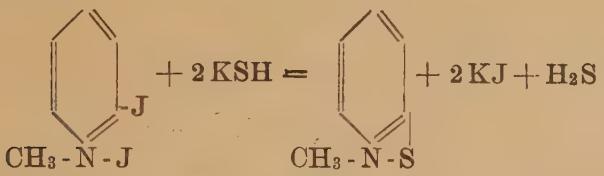


1) s. oben.

und II. die Mercaptanformeln



Die Michaelis'sche Reaktion lässt es nach ihrem Verlaufe:

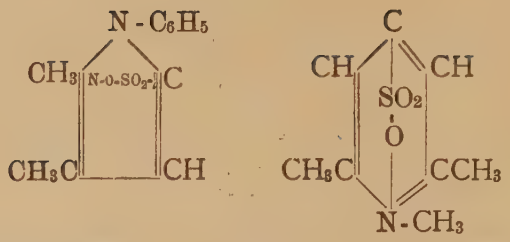


am wahrscheinlichsten erscheinen, dass das Schwefelatom mit seinen zwei Valenzen einerseits an den Stickstoff und andererseits an den Kohlenstoff gebunden ist. Zu Gunsten dieser Brückenformel spricht auch die Tatsache, dass es mir gelungen ist vom N-Methyl- und auch vom N-Äthyl-γ-Thiolutidon durch Oxydation mit Chlor in wässriger Lösung Trioxyde zu erhalten, welche sich in ihrem chemischen Verhalten als mit den von den Thiopyrinen[1] erhaltenen Trioxyden nahe verwandt zeigten. Um Säuren kann es sich bei dieser Oxydbildung nicht handeln, da die von mir erhaltenen Substanzen keine Salze bilden.

Aus diesem Grunde ist es berechtigt anzunehmen, dass meinen Trioxyden dieselbe Konstitution zukommt, welche Michaelis für die Trioxyde der Thiopyrine aufgestellt hat:

---

1) Ann. 320 p. 20.



Von den α-Thio- und von sämtlichen Selenverbindungen konnten die entsprechenden Oxyde nicht erhalten werden, da hier hygroskopische Produkte mit stark variablem Chlorgehalt entstehen. Durch Behandeln der α-Thioverbindung mit Chlor entstand eine Lösung, die nach dem Verdampfen des Wassers äusserst leicht zerfliessliche Krystalle lieferte, welche selbst durch häufiges Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther weder chlorfrei noch so weit rein erhalten werden konnten, dass der Chlorgehalt ein konstanter gewesen wäre.

Die Selenverbindungen lieferten Produkte, die schon beim Verdunsten des Wassers anfingen, sich unter Selenwasserstoffbildung zu zersetzen, und von ihrem Chlorgehalt gilt dasselbe, was soeben von den Derivaten der α-Thioverbindung ausgeführt wurde.

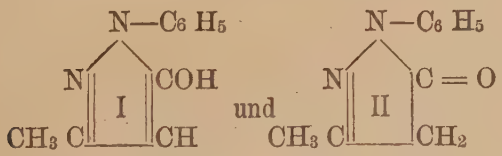
Hugo Kauffmann[1] erachtet auf rein physikalischem Wege den Beweis für erbracht, dass für N-Methyl-α-pyridone eine Bindung des Sauerstoffatoms im Sinne der Brückenformel anzunehmen ist. Da nun die N-Alkyl-thio- und auch seleno-pyridinderivate in naher Beziehung zu den N-Alkylpyridonen stehen, für meine Thioverbindungen habe ich den Übergang in die Pyridone durch tagelanges Kochen mit Salzsäure nachgewiesen, dient die Arbeit von Kauffmann dazu,

1) B. 1903 Heft 6 p. 1062.

die Theorie der Brückenformel auch für die geschwefelten und selenhaltigen Pyridinderivate zu stützen.

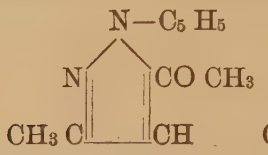
Marckwaldt, W. Klemm und H. Trabert nehmen an, dass ihre Verbindungen in zwei tautomeren Formen reagieren, da sie den festen, gelben Verbindungen die Ketonformel zuschreiben, aber annehmen, dass sie in ihren farblosen Lösungen nach der Mercaptanformel reagieren. Es bleibt dahingestellt, ob für die Marckwaldt'schen festen, gelben Verbindungen die Brückenformel ebenso wahrscheinlich ist, wie für meine festen, gelben — resp. für die Selenverbindungen braunen — Körper; jedenfalls habe ich den Beweis geliefert, dass meinen festen, gelben Verbindungen die Mercaptanstructur nicht zukommt, indem es mir gelungen ist, Verbindungen zu erhalten, welche unzweifelhaft nach Marckwaldts und meinen Erfahrungen Mercaptanstructur besitzen müssen und mit meinen festen Thio- und Selenverbindungen isomer sind.

Die chemische Ähnlichkeit des Pyrazolfüntringes und des Pyridinkernes tritt hier wieder sehr schön hervor:



sind die tautomeren Reaktionsformeln des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons. Es ist bisher nicht gelungen, die beiden isomeren Verbindungen, welche nach obigen Formeln bestehen müssten, herzustellen, sondern es gibt eben nur ein 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, welches aber sowohl nach Formel I als auch nach

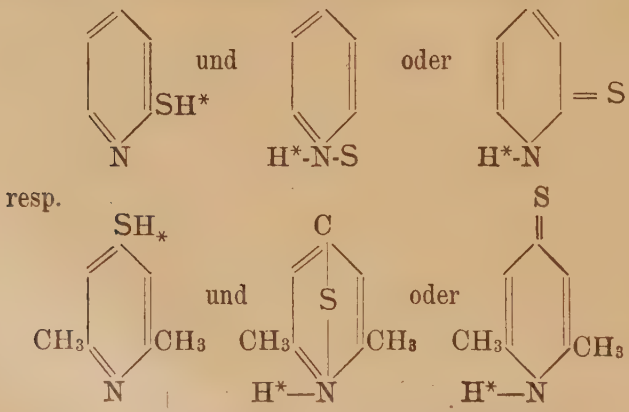
Formel II reagieren kann, indem ein „wanderndes“ Wasserstoffatom bald in der Fünfstellung als Hydroxylwasserstoff, bald in der Vierstellung reagiert. Ersetzt man nun dieses „wandernde“ Wasserstoffatom durch die Methylgruppe, so kommt man zu den Isomeren:



1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazolon[1] — 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon[2]

welche beide erhalten worden sind.

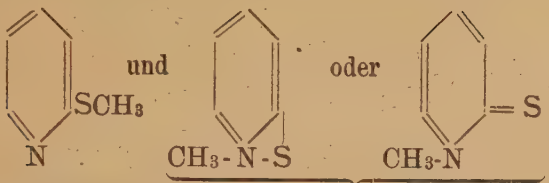
Für Marckwaldts α- oder γ-Thiopyridinderivate sind die möglichen tautomeren Formeln:



Marckwaldt hat, analog wie in der Pyrazolonreihe, nur je eine α- oder γ-Thioverbindung erhalten, die sehr wahrscheinlich unter „Wanderung“ des mit * bezeichneten Wasserstoffatoms tautomer reagiert. Ersetzt man nun auch hier das „wandernde“ Wasser-

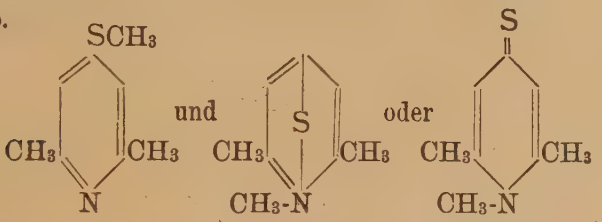
1) B. 28 p. 713.
2) B. 17 p. 2050 und Ann. 238 p. 162.

stoffatom durch die Methylgruppe, so käme man zu folgenden Substanzen:



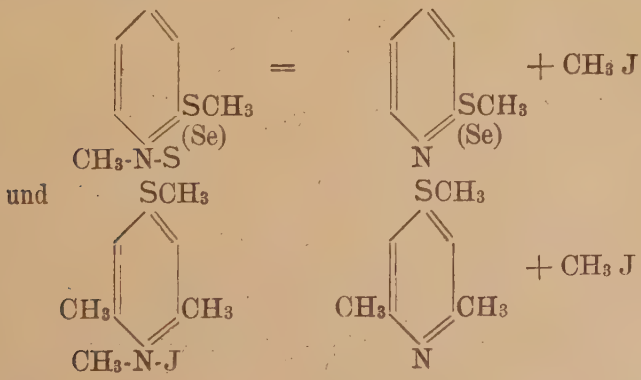
α-Methylpyridylsulfid N-Methyl-α-thiopyridon

resp.



γ-Methyllutidylsulfid N-Methyl-γ-thiolutidon

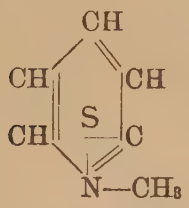
Es ist mir nun gelungen, durch Destillation der Jodmethylate aller meiner festen, gelben, resp. braunen, Thio-, resp. Selenopyridone zu den isomeren Verbindungen zu gelangen, welche, wie Marckwaldt durch Darstellung der Sulfone unzweifelhaft bewiesen hat, die Mercaptanstruktur besitzen. Der Vorgang bei dieser Destillation lässt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:



Wie diese Formeln zeigen, und wie schon weiter oben angedeutet, musste ich auf diese Weise bei der Destillation der Jodmethylate des N-Methyl-α-pyridons und des N-Methyl-γ-lutidons zu den schon von Marckwaldt, W. Klemm und H. Trabert eingehend untersuchten Körpern α-Methylpyridylsulfid und γ-Methyllutidylsulfid gelangen. In der Tat erwiesen sich die Substanzen in physikalischer und chemischer Hinsicht als völlig identisch, und die Schmelzpunkte der Platindoppelsalze und der Pikrate stimmten gut überein.

Experimenteller Teil.

N-Methyl-α-thiopyridon.



Zur Darstellung des N-Methyl-α-thiopyridons ging ich von dem Jodmethylat des α-Jodpyridins[2] aus, welches ich durch vierstündiges Erhitzen von nach O. Fischers[1] Methode dargestelltem α-Chlorpyridin mit überschüssigem Methyljodid erhalten hatte.

Die möglichst konzentrierte, heisse Lösung des α-Jodpyridinjodmethylates giesst man in die theoretisch erforderliche Menge (2 Moleküle) zwanzigprozentige mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Kaliumsulfhydratlösung. Es tritt sofort unter starkem Aufschäumen eine heftige Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, und nach dem Erkalten scheidet sich das N-Methyl-α-thiopyridon in schönen, gelben Nadeln ab.

---

1) Jaeger, Inaug.-Dissertation Erlangen 1898, Ber. 31, 611, Ber. 32, 1297.

2) O. Fischer, Ber. 32, 1300.

Die Notwendigkeit, eine konzentrierte heisse Lösung des Jodmethylates anwenden zu müssen, ergiebt sich lediglich aus der leichten Löslichkeit des N-Methyl-α-thiopyridons in Wasser; bringt man eine kalte, entsprechend der wesentlich schweren Löslichkeit des Jodmethylates in Wasser bei niederer Temperatur bedeutend verdünntere Lösung mit Kaliumsulfhydrat zur Reaktion, so erhält man das N-Methyl-α-thiopyridon erst nach starkem Einengen seiner Jodkalium enthaltenden Lösung.

Die abgesaugten, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser auf Tonplatten bei ca. 60° getrockneten, feinen gelben Krystallnadeln zeigten den Schmelzpunkt 89°. In besonders schönen prismenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 89° bis 90° konnte ich die Substanz beim langsamen Verdunsten einer absolut ätherischen Lösung erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1943 g Substanz lieferten 0,4089 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.

0,2364 g Substanz lieferten bei 24° und 760,5 mm Barometerstand 24,4 ccm N über $33^1/_3$ prozentiger Kalilauge.

0,1820 g Substanz ergaben 0,3385 g $BaSO_4$.

%	C	H	N	S
Berechnet für C_6H_7NS:	57,53	5,64	11,22	25,62
Gefunden:	57,40	6,00	11,66	25,54.

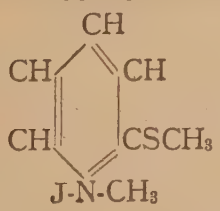
Das N-Methyl-α-thiopyridon zeigte sich ausser, wie schon oben erwähnt, im Wasser und Äther auch in Benzol, Toluol, Alkohol, Ligroïn, Petroläther etc. löslich; es konnte aus allen Lösungsmitteln leicht wieder krystallinisch erhalten werden.

Beim Versetzen mit schwefliger Säure färbte sich die wässrige Lösung der Substanz gelb; jedoch war es nicht möglich, einen dem weiter unten beschriebenen Reaktionsprodukt des N-Methyl-γ-thiolutidons analogen Körper zu isolieren, da sich sowohl beim Abkühlen als auch bei vorsichtigem Verdunsten im Vakuum immer nur bei starkem Geruch nach schwefliger Säure unverändertes Ausgangsmaterial abschied.

Es ist trotzdem sehr wahrscheinlich, dass eine Anlagerung der schwefligen Säure stattfindet, da sich ohne diese Annahme das Auftreten der Gelbfärbung wohl kaum erklären liesse.

In Alkalien und Säuren löst sich das N-Methylthiolutidon unverändert auf; beim Kochen mit Salzsäure war mit Reagenzpapier keine Schwefelwasserstoffentwicklung zu bemerken; jedoch konnte ich nach tagelangem Kochen mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,10 neben dem unveränderten Thiopyridon auch N-Methyl-α-pyridon nachweisen. Zu diesem Zwecke wurde die eingeengte alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung sorgfältig getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb neben den gelben Krystallen des N-Methylthiopyridons ein gelbliches, schwefelfreies Öl zurück, das sich als identisch mit N-Methyl-α-pyridon erwies.

N-Methyl-α-thiopyridyljodmethylat.[1]



1) Ber. 35 pag. 3677.

Versetzt man trockenes N-Methyl-α-thiopyridon mit Methyljodid, so tritt unter lebhafter Erwärmung und unter Verblassen der gelben Färbung die Bildung des Jodmethylates ein. Nach zweimaligem Auflösen in absolutem Alkohol und Wiederausfällen mit trockenem Äther wurde im Vakuumexsikkator getrocknet. Von der den Schmelzpunkt 153 ° zeigenden Verbindung wurde eine Jodbestimmung ausgeführt:

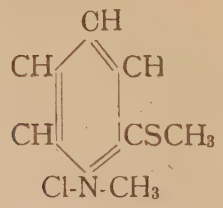
0,3261 g Substanz lieferten 0,2854 g Ag J

	% J
Berechnet für $C_7 H_{10} NS J$:	47,51
Gefunden:	47,29

Die feinen, weissen, auch in Wasser leicht löslichen Nädelchen des Jodmethylates nehmen bei längerer Aufbewahrung eine gelbliche Färbung an.

Chlormethylat des N-Methyl-α-thiopyridins.

$C_6 H_7 NS CH_3 Cl$



Dieses Chlormethylat erhält man in feinen, weissen Nädelchen, wenn man eine wässrige Lösung von N-Methyl-α-thiopyridyljodmethylat mit dem doppelten der berechneten Menge frisch gefällten Silberchlorides ca. 2 Stunden hindurch kocht. Nach dem Eindampfen der vom unveränderten Silberchlorid und gebildeten Jodsilber abfiltrierten Lösung wurde der Rückstand mit

absolutem Alkohol aufgenommen und mit trockenem Äther gefällt. Der Schmelzpunkt der im Röhrchen stark sinternden Verbindung liegt bei 97°.

Die Chlorbestimmung lieferte folgende Werte:

0,2336 g Substanz ergaben 0,1897 g Ag Cl

	% Cl
Berechnet für $C_7 H_{10} NS Cl$:	20,19
Gefunden:	20,08

Chloroplatinat des N-Methyl-α-thiopyridylchlormethylates.

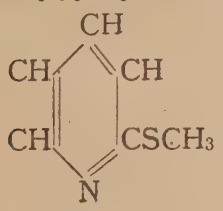
$[C_7 H_{10} NS Cl]_2 . Pt Cl_4$

Mischt man die siedenden konzentrierten wässrigen Lösungen von 2 Molekülen des Chlormethylates und von einem Molekül Platinchlorid, so resultieren nach dem Erkalten kleine, rotgelbe Krystalle des obigen Platindoppelsalzes. Dieselben wurden abgesaugt, aus vielem heissen Wasser umkrystallisiert und mit Alkohol und Äther getrocknet. Die Platinanalyse der sich bei ihrem Schmelzpunkt 212° unter tiefer Rotfärbung zersetzenden Verbindung ergab folgendes Resultat:

0,2990 g Substanz lieferten 0,0848 g Pt

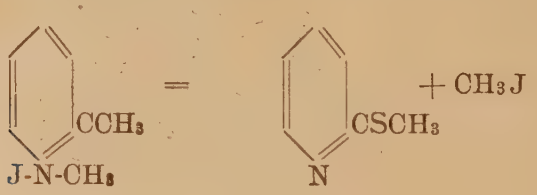
	% Pt
Berechnet für $(C_7 H_{10} NS Cl)_2 Pt Cl_4$:	28,32
Gefunden:	28,36

α-Methylpyridylsulfid.



Unterwirft man trockenes N-Methyl-α-thiopyridyljodmethylat der Destillation, so erhält man unter starkem Schäumen ein schwach gelbliches, unangenehm merkaptanartiges riechendes Destillat, das nach kurzer Zeit wohl einige wenige weissliche Krystalle ausschied, aber selbst nach langem Stehenlassen in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Die Krystalle wurden abgepresst, erwiesen sich löslich im absoluten Alkohol und konnten aus dieser Lösung mit trockenem Äther gefällt werden. Diese Eigenschaften, der qualitativ nachgewiesene Jodgehalt, sowie der Schmelzpunkt liessen diese Krystalle als mit dem N-Methyl-α-thiopyridyljodmethylate identisch erkennen. Das Auftreten dieser Verbindung in dem Destillat lässt sich so erklären, dass das gemäss der Gleichung



von dem Stickstoffatome abgespaltene Jodmethyl bei niederer Temperatur von dem gebildeten α-Methylpyridyl wieder unter Bildung des Jodmethylates addiert wird.

Das Experiment bewies, dass aus einer Mischung von dem reinen Sulfid mit Methyljodid tatsächlich das N-Methyl-α-thiopyridonjodmethylat auskrystallisierte.

Ein jodfreies Destillat erhält man entweder durch mehrmaliges Fraktionieren des Rohrproduktes, oder besser dadurch, dass man das Jodmethyl dadurch schnell entfernt, dass man die Abspaltung durch Destillation

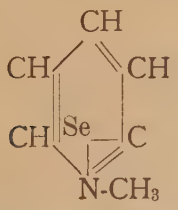
im Vakuum vornimmt. Die Analyse des bei 197° siedenden Öles ergab folgende Werte:

0,2023 g Substanz lieferten: 0,4289 g CO_2 und 0,1065 g H_2O; 0,2438 g Substanz lieferten: 0,4515 g $BaSO_4$:

	%	C	H	S
Berechnet für: C_6H_7NS:		57,53	5,64	25,62
Gefunden:		57,82	5,89	25,43

Aus der obigen, die Zersetzung des N-Methyl-α-thiopyridyljodmethylates erläuternden Formel ergiebt sich, dass der von mir erhaltene Körper mit dem α-Methylpyridylsulfid identisch sein muss, welches Marckwaldt, W. Klemm und H. Trabert erhielten, indem sie das Additionsprodukt von α-Pyridylmercaptan und Jodmethyl mit Alkali behandelten. Ich stellte zwecks Identifizierung der beiden Substanzen das Chlorhydrat, das Chloroplatinat und das Pikrat meiner Verbindung dar, welche alle die gleichen Eigenschaften besassen, welche die oben genannten Autoren für die entsprechenden Derivate des α-Methylpyridylsulfides festgestellt haben.

N-Methyl-α-selenopyridon.



Die Herstellung des N-Methyl-α-selenopyridons gelingt in derselben einfachen Weise wie die des

N-Methyl-α-thiopyridons, wenn man das α-Jodpyridinjodmethylat anstatt auf eine Lösung von Kaliumsulfhydrat auf eine solche von Selenkalium einwirken lässt; selbstverständlich bedingt die leichte Zersetzlichkeit des Selenkaliums resp. des Selenwasserstoffs an der Luft eine Arbeitsmethode, welche jeglichen Luftzutritt während der Reaktion ausschliesst.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute an Selenopyridon hat sich folgende, im allgemeinen mit den von Stein[1] und Duntze[2] angegebenen Methoden übereinstimmende, Arbeitsweise bewährt:

Das etwa anderthalbfache der zur Umsetzung des Jodmethylates erforderlichen Menge Selens (zwei Moleküle) wird mit der molekularen Menge Eisenpulver im Mörser innig verrieben und unter einer zum Luftabschlusse dienenden Schutzdecke von Eisenpulver in einem bedeckten Eisentiegel über freier Flamme kurze Zeit erhitzt. Dann entfernt man die Flamme und wartet bis die ähnlich wie bei der Bereitung von Schwefeleisen lebhaft weiter glühende Masse vollständig erkaltet ist. Das wieder gepulverte Gemisch von dem so erhaltenen Seleneisen und Eisen bringt man in eine dreifach tubulierte Woulf'sche Flasche, mit der ein Wasserstoffentwicklungsapparat derartig verbunden ist, dass der Wasserstoffstrom nach dem Passieren einer Waschflasche durch ein in den einen Tubus mit Gummidichtung eingesetztes, bis auf den Boden reichendes Glasrohr streicht. Durch den zweiten Tubus wird, auch durch eine Kautschukdichtung, ein Tropftrichter, welcher mit

1) Inaug.-Dissert. Rostock 1902.
2) Inaug.-Dissert. Rostock 1903.

rauchender Salzsäure gefüllt ist, bis auf den Boden geführt, während der dritte Tubus durch ein Glasrohr mit einer wenig Wasser enthaltenden Waschflasche dicht verbunden ist. Das Ableitungsrohr von dieser ist so gebogen, dass es bis auf den Boden eines mit dreifach durchbohrtem Stopfen versehenen, geräumigen Rundkolbens reicht, in welchem sich eine zwei Molekülen entsprechende Menge einer zwanzigprozentigen Kalilauge befindet. Durch das zweite Loch des Stopfens führt ein Tropftrichter, während in die dritte Bohrung ein langes Glasrohr eingesetzt wird, welches ins Freie führt. Man lässt nun bei geschlossenen Hähnen der Scheidetrichter solange einen Wasserstoffstrom durch den Apparat gehen, bis alle Luft verdrängt ist; dann lässt man bei abgestelltem Wasserstoffapparat zu dem vorher mit Wasser angerührten Seleneisen — und Eisenpulvergemenge durch den Tropftrichter einen so regulierten Salzsäurestrom fliessen, dass man die auftretenden Gasblasen in der zweiten Waschflasche bequem zählen kann. Der gebildete Selenwasserstoff wird von der Kalilauge ziemlich gut absorbiert, der durch das lange Glasrohr entweichende unabsorbierte wird im Freien irgendwie unschädlich gemacht. Nach vollständiger Zersetzung des Seleneisens schliesst man den Hahn des Salzsäuretropftrichters, setzt den Wasserstoffentwicklungsapparat wieder in Wirksamkeit und lässt durch den anderen Tropftrichter die heisse, konzentrierte Lösung des Jodmethylates langsam zu der Selenkaliumlösung in den Rundkolben fliessen. Die Reaktion tritt, ähnlich wie bei der Bereitung der Thioverbindung sofort ein; nach Beendigung derselben erhitzt man im Wasserbade,

ohne den Wasserstoffstrom abzustellen, um den Selenwasserstoff zu entfernen. Beim Erkalten schieden sich braune Krystallnadeln ab, welche, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 79—80° schmolzen und eine schwach bräunliche, gelbe Farbe zeigten. Ebenso wie bei der oben besprochenen analogen Schwefelverbindung beschrieben wurde, kann man auch das N-Methyl-α-selenpyridon durch langsames Verdunsten seiner ätherischen Lösung in sehr schönen prismenförmigen Krystallen erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1927 g Substanz lieferten 0,2968 g CO_2 und 0,0758 g H_2O.

0,2361 g Substanz lieferten bei 21° und 752 mm Barometerstand 18,2 ccm N über $33^1/_3$ prozentiger Kalilauge.

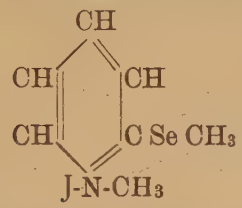
0,2308 g Substanz ergaben 0,1042 g Se

	% C	H	N	Se
Berechnet für C_6H_7NSe:	41,81	4,10	8,15	45,94
Gefunden:	42,01	4,40	8,72	45,15

Das N-Methyl-α-selenopyridon ist ausser im Wasser und Äther auch in Alkohol, Benzol, Ligroïn etc. löslich. Die bei der Thioverbindung beschriebene Reaktion mit schwefliger Säure misslang, da sich das Selenopyridin unter Geruch nach Selenwasserstoff und Selenabscheidung zersetzte. Die Selenverbindung zeigte sich überhaupt bedeutend unbeständiger als die Thioverbindung; letztere wurde erst nach langem Kochen mit Salzsäure zerstört, diese scheidet schon mit kochendem Wasser Selen ab, und mit Salzsäure ist die Zersetzung schon in der

Kälte zu sehen, da sich das Selen als roter Beschlag an die Gefässwandung setzt.

N-Methylselenopyridyljodmethylat.

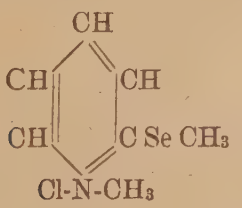


Lässt man auf trockenes N-Methyl-α-selenopyridon Methyljodid einwirken, so lagert sich dasselbe unter ähnlichen Erscheinungen wie bei der Thioverbindung an. Nach zweimaligem Lösen in absolutem Alkohol und Wiederausfällen mit trockenem Äther erhält man das reine N-Methyl-α-selenopyridyljodmethylat in weissen, im Laufe der Zeit gelb-bräunlich gefärbten Nadeln, welche unter Rotfärbung und Zersetzung bei 186° schmelzen. Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1560 g Substanz lieferten 0,1170 g Ag J

	% J
Berechnet für $C_7 H_{10} NSe J$:	40,39
Gefunden:	40,52

N-Methylselenpyridylchlormethylat.



Diese Verbindung erhält man durch Kochen der Lösung des entsprechenden Jodmethylates mit dem etwa doppelten der theoretisch erforderlichen Menge feuchten Chlorsilbers. Das Filtrat wird eingedampft und in derselben Weise, wie es oben für das Jodmethylat angegeben wurde, mit Alkohol und Äther gereinigt. Die weissen Nadeln schmelzen unter starkem Sintern schon bei 86 °. Die Chlorbestimmung ergab folgende Werte:

0,1673 g Substanz lieferten 0,1062 Ag Cl

	% Cl
Berechnet für $C_7 H_{10} NSe Cl$:	15,92
Gefunden:	15,70

Platindoppelsalz des N-Methyl-α-selenopyridylchlormethylates.

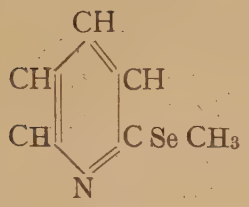
$[C_7 H_{10} N Se Cl]_2 Pt Cl_4$.

Dieses Platindoppelsalz erhält man in gelbbraunen, bei 201° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen, wenn man die Komponenten des Salzes im molekularen Verhältnis in siedender Lösung zusammengiesst und die ausfallenden Krystalle nach dem Umkrystallisieren aus Wasser im Exsikkator trocknet. Die Platinbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,2284 g Substanz ergaben 0,0566 g Pt.

	% Pt
Berechnet für $[C_7 H_{10} N Se Cl]_2 Pt Cl_4$:	24,92
Gefunden:	24,78.

α-Methylpyridylselenid.



Bei der Destillation des trockenen N-Methyl-α-selenopyridyljodmethylates erhält man ein Destillat, welches, genau wie das des N-Methyl-α-thiopyridyljodmethylates, beim Erkalten Krystalle ausschied. Diese wurden in derselben Weise mit dem Jodmethylat identifiziert, wie es für die Thioverbindung beschrieben wurde.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2510 g Substanz lieferten 0,3823 g CO_2 und 0,1012 g H_2O.

0,2467 g Substanz lieferten bei 20° und 754 mm Barometerstand 18,0 ccm N über 33⅓prozentiger Kalilauge.

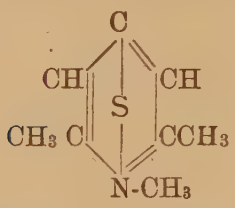
%	C	H	N
Berechnet für C_6H_7NSe:	41,81	4,10	8,15
Gefunden:	41,54	4,51	8,31.

Die Substanz siedete bei 212° und besass einen wahrhaft überwältigenden, furchtbaren Geruch, der Übelkeit hervorrief. Sie lieferte ein zerfliessliches Chlorhydrat, von welchem sich jedoch kein Platinsalz herstellen liess, das eine der Zusammensetzung des normalen Salzes:

$$[C_6H_7NSeHCl]_2PtCl_4$$

entsprechende Menge Platin enthielt. Die ausgeführten Platinanalysen lieferten Werte, welche wesentliche Differenzen von ca. minus 2 % bis plus 3 % mit dem geforderten Prozentgehalt aufwiesen.

N-Methyl-γ-thiolutidon.



Zur Bereitung dieser Verbindung musste ich das Jodmethylat des γ-Jodlutidins der Michaelis'schen Reaktion unterwerfen. Bei der Bereitung grösserer Mengen von Lutidon nach Haitingers[1] Methode habe ich folgende Arbeitsbedingungen als vorteilhaft erkannt:[1] Dehydracetsäure wird mit der etwa zehnfachen Menge konzentrierter Ammoniakflüssigkeit 6 bis 8 Stunden lang im Autoklaven auf ca. 120° erhitzt. Die bräunliche Flüssigkeit wird in einer eisernen Schale über freiem Feuer eingedampft und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die zunächst erstarrte Masse wieder geschmolzen ist und kein Aufschäumen mehr eintritt. Um Verlusten durch das starke Spritzen vorzubeugen, muss fortwährend gerührt werden.

Nach dem Erkalten löst man die Schmelze mit einem Meissel und unterwirft sie nach dem Pulverisieren in einem Anschütz'schen Kolben der Destillation.

1) Ber. 18 pag. 452 Monath. f. Ch. 6 pag. 105.

Die Herstellung des γ-Chlorlutidins[1] und des daraus durch Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr gewonnenen γ-Chlorlutidinjodmethylates bietet keinerlei Schwierigkeiten.

Die Umsetzung dieses Jodmethylates mit der ca. 20prozentigen theoretisch erforderlichen Menge Kaliumsulfhydratlösung erfolgt glatt unter fast quantitativer Ausscheidung des N-Methyl-γ-thiolutidons in gelben Nadeln. Infolge der sehr schweren Löslichkeit der Verbindung in kaltem Wasser kann man eine kalte, verdünnte Lösung des Jodmethylates anwenden. Der Schmelzpunkt der durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigten Substanz liegt bei 267—268°.

Die Analyse der gelben Nadeln ergab folgende Zahlen:

I. 0,1741 g Substanz ergaben 0,3923 g CO_2 und 0,1169 g H_2O.

II. 0,2102 g Substanz ergaben 0,4813 g CO_2 und 0,1392 g H_2O.

0,2183 g Substanz ergaben bei 14° und 751 mm Barometerstand 17,6 ccm feuchten N über $33^1/_3$-prozentiger Kalilauge.

I. 0,3292 g Substanz ergaben 0,4968 g $BaSO_4$.

II. 0,2866 g Substanz ergaben 0,4342 g $BaSO_4$.

%	C	H	N	S
Berechnet für $C_8H_{11}NS$:	62,67	7,24	9,17	20,93
Gefunden I.	62,20	7,50	—	20,72
II.	62,45	7,41	9,39	20,80.

Bezüglich der nach Carius ausgeführten Schwefelbestimmungen ist zu bemerken, dass erst die richtigen

1) Conrad u. Eppstein Ber. 20 pag. 164.

Analysenresultate erhalten werden konnten, als die Substanz bei 320° 24 Stunden hindurch der Wirkung der rauchenden Salpetersäure ausgesetzt wurde.

Die Substanz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; ferner wird sie noch von heissem Alkohol etwas gelöst, während sie in kaltem Alkohol, Äther, Benzol etc. unlöslich ist. Eine interessante Reaktion giebt diese Thioverbindung mit schwefliger Säure. Versetzt man in kaltem Wasser aufgeschlämmtes N-Methyl-γ-thiolutidon mit wässriger, schwefliger Säure, so tritt anfänglich Lösung ein, während kurz darauf ein gelber, krystallinischer Körper ausfällt. Leider war eine Analyse desselben nicht ausführbar, da sich der Körper schon bei oberflächlichem Abpressen auf der Tonplatte sofort unter Abgabe von SO_2 zersetzte. Die verbleibenden Krystalle erwiesen sich als die der ursprünglichen Thioverbindung.

Bei tagelangem Kochen mit Salzsäure tritt eine Umwandlung in N-Methyl-Lutidon ein, welche wahrscheinlich nach folgender Reaktionsformel verläuft:

$$C_8 H_{11} NS + H_2 O = H_2 S + C_8 H_{11} NO$$

Das N-Methyl-Lutidon wurde als solches durch sein bei 110° schmelzendes krystallisiertes Hydrat identifiziert.

Chlorhydrat des N- Methyl-γ-thiolutidons.

$C_8 H_{11} NS, H Cl$

Versetzt man N-Methyl-γ-thiolutidon mit Salzsäure, so lösen sich die Krystalle sofort auf, und man erhält beim Abdampfen das Chlorhydrat in schwach gelblichen Krystallen. Nach zweimaligem Lösen in absolutem

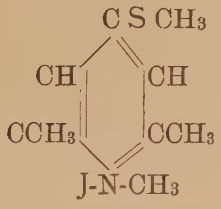
Alkohol und Wiederausfällen mit Äther schmelzen die rein weissen Nadeln bei 233—234°. Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2069 g Substanz lieferten 0,1540 g Ag Cl

	% Cl
Berechnet für: $C_8 H_{11} NS, H Cl$:	18,69
Gefunden:	18,40

Das Platinsalz des Chlorhydrates fällt beim Zusammengiessen der Komponenten in so feinen voluminösen Krystallen aus, dass ihre Abscheidung weder aus wässriger noch aus alkoholischer Lösung gelingen wollte.

Jodmethylat des N-Methyl-γ-thiolutidons.

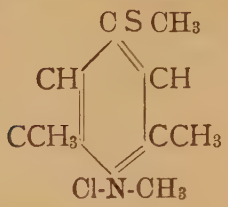


Auch das N-Methyl-γ-thiolutidon reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl unter heftiger Wärmeentwicklung und unter Verblassen der gelben Farbe. Die Krystalle wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; ihr Schmelzpunkt lag bei 236—237°. Die Jodbestimmung lieferte folgende Werte:

0,2819 g Substanz ergaben 0,2229 g Ag J

	% J
Berechnet für: $C_8 H_{11} NSCH_3 J$:	42,99
Gefunden:	42,72

N-Methyl-γ-thiolutidylchlormethylat.



Dieses Chlormethylat erhält man durch zweistündiges Kochen des oben beschriebenen Jodmethylates mit überschüssigem Chlorsilber. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Analyse der bei 232° schmelzenden Verbindung ergab folgende Werte:

0,3104 g Substanz ergaben 0,2178 g Ag Cl

	% Cl
Berechnet für $C_8 H_{11} NS CH_3 Cl$:	17,41
Gefunden:	17,35

Platinsalz des N-Methyl-γ-thiolutidylchlormethylates.

$[C_9 H_{14} NS Cl]_2 Pt Cl_4$

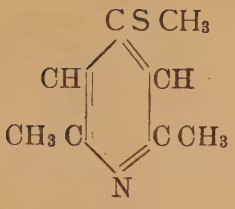
Versetzt man die molekulare Menge des Chlormethylates mit heisser Platinchloridlösung in entsprechendem Verhältnis, so scheiden sich beim Erkalten schön rotgelbgefärbte, feine Krystalle des obigen Platinsalzes aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigen sie den Schmelzpunkt 234° unter Zersetzung.

Die Platinbestimmung ergab folgende Zahlen:

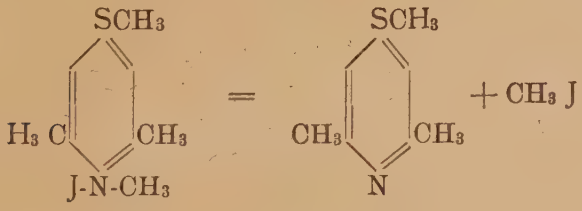
0,2526 g Substanz lieferten 0,0653 g Pt.

	% Pt
Berechnet für: $[C_9 H_{14} NS Cl]_2 Pt Cl_4$:	26,19
Gefunden:	25,85

γ-Methyllutidylsulfid.



Destilliert man das N-Methyl-γ-thiolutidyljodmethylat bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum, so erhält man ein beim Erkalten erstarrendes Destillat, welches nach dem Umkrystallisieren aus trockenem Äther bei 51° schmilzt und bei 233° unzersetzt destilliert als hygroskopisches, schwach gelbliches Öl. Die Substanz muss, wie die Formel

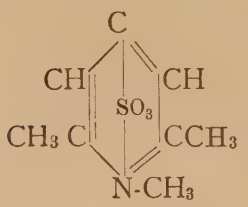


zeigt, identisch sein mit dem von Marckwaldt, W. Klemm und H. Trabert aus dem Additionsprodukt von Jodmethyl und γ-Lutidylmercaptan mittelst Alkali abgeschiedenen γ-Methylutidylsulfid. Zur Identifizierung wurde das Platinsalz und das Pikrat dargestellt, welche die von den genannten Autoren angegebenen Schmelzpunkte 245 resp. 169° hatten. Die Analyse der destillierten trockenen Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2648 g Substanz ergaben bei 16° und 757 mm Barometerstand 21,3 ccm feuchten N über 33⅓ prozentiger Kalilauge. 0,1782 g Substanz ergaben 0,2688 g $BaSO_4$

	%	N	S
Berechnet für:	$C_8H_{11}NS$:	9,17	20,93
Gefunden:		9,36	20,71

Trioxyd des N-Methyl-γ-thiolutidons.



Leitet man Chlorgas durch Wasser, in dem aufgeschlämmtes N-Methyl-γ-thiolutidon ist, so löst sich dasselbe unter starker Entwicklung von Wärme. Man setzt das Einleiten des Chlors fort bis zum Wiedererkalten der Lösung, dampft bis zur Trockne ein und krystallisiert aus wenig Wasser um. Die chlorfreien Krystalle enthielten 2 Moleküle Krystallwasser, welches sie bei 140° vollständig abgaben: 1,2475 g zwischen Fliesspapier abgepresste Substanz verloren nach fünfstündigem Erhitzen auf 140°: 0,2248 g H_2O.

	%	H_2O
Berechnet für	$C_8H_{11}NSO_3 + 2H_2O$:	15,19
Gefunden:		18,02.

Der Wassergehalt für 3 H_2O beträgt 21,17 %. Die nicht unbedeutende Differenz zwischen dem für 2 H_2O berechneten und dem gefundenen Wassergehalt

rührt höchstwahrscheinlich daher, dass der Substanz trotz des Abpressens zwischen Fliesspapier noch Wasser mechanisch anhaftete. Jedenfalls ist es ausgeschlossen, dass die gefundenen 18,02 % Wasser drei Molekülen Wasser in der Formel entsprechen, da ein Zuwenig von 21,17—18,02 = 3,15 % Wasser bei oberflächlich zwischen Fliesspapier abgepresster Substanz äusserst unwahrscheinlich ist.

Die nach Abgabe des Wassers im Schmelzröhrchen verkohlende Substanz ergab in trockenem Zustande folgende Analysenresultate:

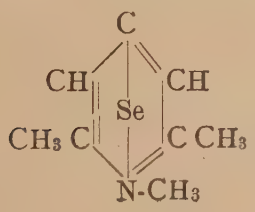
0,2142 g Substanz lieferten 0,3770 g CO_2 und 0,1114 g H_2O.

0,1748 g Substanz lieferten 0,2034 g $BaSO_4$.

%	C	H	S
Berechnet für $C_8H_{11}NSO_3$:	47,72	5,51	15,90
Gefunden:	48,00	5,82	15,98.

Die Substanz bildete weisse rhombische Krystalle, die an der Luft verwittern, und löste sich in Säuren und Alkalien ohne Zersetzung auf; auch in Alkohol war sie löslich. Die mit der berechneten Menge Alkali abgedampfte Lösung des Trioxydes ergab beim Umkrystallisieren wieder das Trioxyd.

N-Methyl-γ-selenolutidon.



Die Darstellung dieser selenhaltigen Verbindung aus Selenkalium und γ-Jodlutidinjodmethylat wird in dem oben bei der Bereitung des N-Methyl-α-selenopyridons beschriebenen Apparate vorgenommen, doch ist es hier nicht nötig, die γ-Jodlutidinjodmethylatlösung so konzentriert anzuwenden, dass sie heiss sein müsste. Das Selenolutidon scheidet sich, da es in kaltem Wasser äusserst schwer löslich ist, fast quantitativ ab. Nach dem Umkrystallisieren schmelzen die schönen braunen Nadeln bei 268°. Die Analyse der Verbindung ergab folgende Zahlen:

0,2002 g Subst nz lieferten 0,3503 g CO_2 und 0,1014 g H_2O.

0,2322 g Substanz lieferten bei 15° und 758 mm Barometerstand 14,4 ccm feuchten N über 33⅓prozentiger Kalilauge.

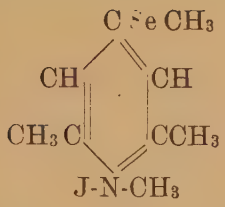
0,2992 g Substanz lieferten 0,1155 g Se.

%	C	H	N	Se
Berechnet für $C_8H_{11}NSe$:	47,95	5,54	7,01	39,55
Gefunden:	47,72	5,67	7,25	38,60.

Die Selenverbindung ist wesentlich schwerer in Wasser löslich als die Thioverbindung, auch in Alkohol zeigte sie sich schwerer löslich.

Schon beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung unter Selenwasserstoff- resp. Selen-Abscheidung; ebenso bewirkt schweflige oder Salzsäure die Zerstörung.

N-Methyl-γ-selenolutidylmethyljodid.



Dieses Jodmethylat erhält man, wenn man das Jodmethyl auf trockenes N-Methyl-γ-selenolutidon reagieren lässt, und behufs Beendigung der Reaktion einige Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. In der bei den anderen Jodmethylaten beschriebenen Weise aus Alkohol und Äther umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 219°, nachdem sie vorher stark sintert und sich unter Zersetzung rot färbt.

Die leicht in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung ergab bei der Jodbestimmung folgende Werte:

0,2206 g Substanz lieferten 0,1501 g Ag J.

	% J
Berechnet für $C_9 H_{14} N Se J$:	37,08
Gefunden:	36,75.

N-Methyl-γ-selenolutidylchlormethylat.

Durch Kochen der Lösung des entsprechenden Jodmethylates mit Chlorsilber erhält man die Lösung dieses Chlormethylates. Nach zweimaligem Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Äther schmelzen die feinen, weissen Nadeln bei 210° unter starkem Sintern und unter Zersetzung.

Die Chlorbestimmung lieferte folgendes Resultat:
0,3222 g Substanz ergaben 0,1831 g Ag Cl.

	% Cl
Berechnet für $C_9 H_{14} N Se Cl$:	14,13
Gefunden:	14,05.

Platindoppelsalz des N-Methyl-γ-selenlutidyl-chlormethylates.

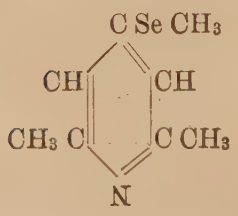
$[C_9 H_{14} N Se Cl]_2 Pt Cl_4$.

Dieses Doppelsalz resultiert in roten Krystallen beim Zusammengiessen der Komponenten und wurde wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser durch Auskochen gereinigt. Die sich bei 224° unter Schwärzung zersetzende Substanz ergab bei der Platinbestimmung folgende Werte:

0,2956 g Substanz lieferten 0,0694 g Pt

	% Pt
Berechnet für: $[C_9 H_{14} NSe Cl]_2 Pt Cl_4$:	23,25
Gefunden:	23,48

γ-Methyllutidylselenid.



Das γ-Methyllutidylselenid erhält man als weisse Krystallmasse, wenn man das N-Methyl-γ-selenolutidyl-

jodmethylat der Destillation unterwirft. Aus Äther umkrystallisiert schmilzt die Verbindung bei 70°. Sie zerfliesst an der Luft, schwimmt aber ungelöst auf Wasser in öligen Tropfen. Zwecks Analyse wurde eine Kohlenwasserstoff- und eine Selenbestimmung ausgeführt.

0,2104 g Substanz ergaben 0,3679 g CO_2 und 0,1079 g H_2O. 0,2973 g Substanz lieferten 0,1151 g Selen.

%	C	H	Se
Berechnet für: $C_8H_{11}NSe$:	47,95	5,54	39,55
Gefunden:	47,69	5,74	38,72

Die Substanz war in Alkohol leicht löslich und stark hygroskopisch.

Chlorhydrat des γ-Methyllutidylselenids.

$C_8H_{11}NSe, HCl$

Die weissen Krystalle des γ-Methyllutidylselenids lösten sich in Salzsäure leicht auf, und lieferten nach dem Abdampfen ein weisses krystallinisches Chlorhydrat, welches nach dem Reinigen mit Alkohol und Äther bei 110° schmolz und folgende Werte für seinen Chlorgehalt lieferte:

0,3427 g Substanz ergaben 0,2048 g AgCl

%	Cl
Berechnet für: $C_8H_{11}NSeHCl$:	14,98
Gefunden:	14,78

Platinsalz des γ-Methyllutidylselenidchlorhydrates.

$(C_8H_{11}NSe\ HCl)_2PtCl_4$

Beim Zusammengiessen der beiden Komponenten in dem theoretisch erforderlichen Mengenverhältnis resultiert das obige Platindoppelsalz in bräunlich roten Krystallen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 252°; dabei zersetzt sich die Substanz unter Schwärzung. Die Platinbestimmung lieferte folgende Werte:

0,2087 g Substanz ergaben 0,0505 g Pt

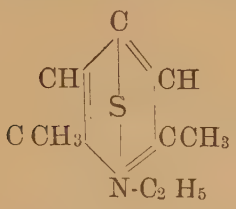
	% Pt
Berechnet für: $[C_8 H_{11} N Se H Cl]_2 Pt Cl_4$:	24,05
Gefunden:	24,20

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, habe ich, um ein Beispiel für die Mannigfaltigkeit der Anwendung der Michaelis'schen Reaktion in der Pyridinreihe zu geben, ausser den vorstehend beschriebenen N-Methylthio- und selenoverbindungen und ihren Derivaten noch die entsprechenden Verbindungen des γ-Lutidons dargestellt, welche an Stelle des Methyls Äthyl an den Stickstoff gebunden haben. Die Herstellungsweise und die Eigenschaften dieser N-Äthylthio- und seleno-Verbindungen und ihrer Derivate stimmt genau mit denen der entsprechenden N-Methylverbindungen überein; selbstverständlich bildet das Ausgangsprodukt nicht das γ-Chlorlutidinjodmethylat, sondern das aus γ-Chlorlutidin mit Jodäthyl entstehende Jodäthylat des γ-Jodlutidins; es wird also hier bei der Einwirkung des Jodäthyls das Chlor des Kerns durch Jod ersetzt. Bei der Destillation des N-Äthyl-γ-thio- oder -selenolutidyljodmethylates tritt unter Abspaltung von Jodäthyl die Bildung von γ-Methyllutidylsulfid resp. -selenid ein.

Ich gebe in den folgenden Zeilen eine kurze Übersicht über die hauptsächlichsten Eigenschaften und die

Analysenresultate der N-Äthyl-γ-thio- oder -seleno-verbindungen wieder.

N-Äthyl-γ-thiolutidon.



Diese bei 248° unter Zersetzung unscharf schmelzende Verbindung wurde in der beim N-Methyl-γ-thiolutidon erwähnten Weise in gelben, schwach bräunlich getönten Nadeln erhalten.

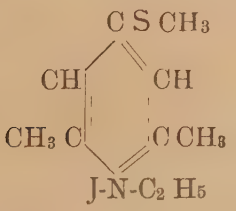
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1743 g Substanz lieferten 0,4102 g CO_2 und 0,1288 g H_2O.

0,1982 g Substanz lieferten 0,2731 g $BaSO_4$.

	% C	H	S
Berechnet für $C_9H_{13}NS$:	64,60	7,84	19,17
Gefunden:	64,19	8,27	18,92

N-Äthyl-γ-thiolutidyljodmethylat.

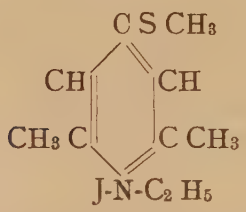


Die Substanz bildet feine, weisse Kryställchen und schmilzt bei 154° unter Zersetzung.

Die Analyse lieferte folgende Werte:
0,1866 g Substanz ergaben 0,1368 g Ag J.

	% J
Berechnet für $C_{10}H_{16}NSJ$:	41,04
Gefunden:	39,61

N-Äthyl-γ-thiolutidylchlormethylat.

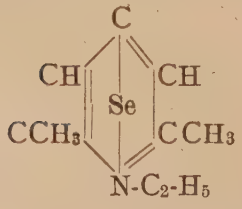


Diese feinen, weissen Krystalle schmelzen bei 136° unter Zersetzung.

Die Chlorbestimmung ergab:
0,4021 g Substanz lieferten 0,2620 g Ag Cl.

	% Cl
Berechnet für $C_{10}H_{16}NSCl$:	16,29
Gefunden:	16,11

N-Äthyl-γ-selenolutidon.



Die braunroten Krystallnadeln dieses Analogons des N-Methyl-γ-selenolutidons schmelzen unscharf und

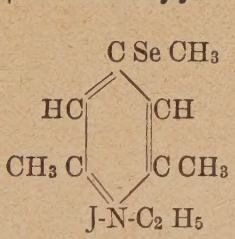
unter Zersetzung bei 254°. Die Kohlenwasserstoff- und die Stickstoffbestimmung lieferte die folgenden Werte:

0,1156 g Substanz ergaben 0,2120 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.

0,2485 g Substanz ergaben bei 20° und 757 mm Barometerstand 14,6 ccm feuchten N über 33⅓ prozentiger Kalilauge.

%	C	N	H
Berechnet für $C_9H_{13}NSe$:	50,41	6,55	6,11
Gefunden:	50,02	6,72	6,49

N-Äthyl-γ-selenolutidyljodmethylat.



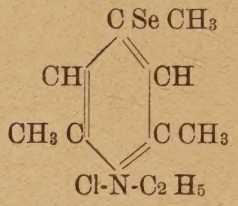
Dieses in schon mehrfach beschriebener Weise durch einfache Addition von Methyljodid an das N-Äthyl-γ-selenolutidon erhaltene Jodmethylat bildet weisse, sich allmählich dunkler färbende Krystalle vom Schmelzpunkte 155°.

Die Jodbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1996 g Substanz ergaben 0,1300 g Ag J.

%	J
Berechnet für $C_{10}H_{16}NSeJ$:	35,62
Gefunden:	35,19.

N-Äthyl-γ-selenolutidolchlormethylat.



Die weissen Krystalle dieser Verbindung schmelzen unter Zersetzung bei 126°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,4781 g Substanz lieferten 0,2585 g Ag Cl.

	% Cl
Berechnet für $C_{10} H_{16} N Se Cl$:	13,39
Gefunden:	13,37.

Die vorliegende Dissertationsarbeit wurde im Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock ausgeführt. Ich erachte es als eine Ehrenpflicht dem Leiter des obigen Instituts, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, an dieser Stelle nochmals meinen Dank auszusprechen für die wissenschaftliche Unterstützung, welche er mir zu teil werden liess.

Der Verfasser.

Rostock, August 1904